УДК 547.339.4

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА

А.Ю. Яговкин, Е.Л. Быстрицкий, А.А. Бакибаев

Томский политехнический университет
Тел.: (382-2) 415-236

Рассмотрены вопросы синтеза тетра-N-галогензамещенных гликолурила (2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона) в различных средах. Исследованы реакции их перегалогенирования различными галогенсодержащими реагентами в зависимости от условий протекания процесса и по результатам исследования оценена сравнительная галогенирующая и окислительная активность полигалогенгликолурилов.

Тетра-N-хлор- и N-бромпроизводные гликолурила (2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]-октан-3,7-диона, "1") известны достаточно давно. Однако попытки синтезировать тетра-N-иодгликолурил, предпринятые многими исследователями, долгое время не приводили к успеху. Сравнительно недавно нами найден простой и удобный метод синтеза тетраиодгликолурила [1].

С другой стороны, известно, что галогенпроизводные гликолурила обладают высокой галогенирующей и окислительной активностью, которая зависит от типа галогена. Данная работа посвящена

исследованию сравнительной активности галогенпроизводных гликолурила (рассматриваются только хлор, бром и иод) на примере реакций взаимного превращения (перегалогенирования), а также оценке их окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) в различных средах.

гликолурил

2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион

тетрагидроимидазо[4,5-d]имидазол-2,5-дион

"1"

Известно, что N-галогенамиды и, в частности, N-галогенмочевины в водной щелочной среде обратимо гидролизуются с образованием соответствующих гипогалогенитов:

Гипогалогенит-ионы располагаются в ряду уменьшения ОВП ($HalO^-/Hal^-$) от хлора к иоду следующим образом: (0,88 В) > (0,76 В) > (0,49 В) [2]. Если в реакционной смеси присутствуют гипогалогенит-анионы и галоген-анионы разного типа, то следует ожидать протекания реакции окисления-восстановления в сторону уменьшения общего ОВП системы.

Действительно, мы нашли, что взаимодействие тетрахлорпроизводного ("2") с бромистым калием в присутствии щелочного катализатора, приводит к образованию тетра-N-бромпроизводного ("2") с количественным выходом:

Однако, с помощью такого метода нам не удалось получить с удовлетворительным выходом тетра-N-иодгликолурил по реакции тетра-N-хлор- или тетра-N-бромгликолурила с иодидами щелочных металлов в присутствии щелочного катализатора:

Мы полагаем, что образование соединения "4" не происходит в достаточных количествах из-за нестойкости гипоиодит-аниона, быстро диспропорционирующего на иодат- и иодид-анион в щелочной среде:

$$3\ IO^- \longrightarrow 2I^- + IO_3^-$$

По сходному механизму, т.е. через равновесный гидролиз N-хлор связи, при реакции тетрахлоргликолурила "2" с незамещенным гликолурилом (также как и дихлормочевины с мочевиной [3]) в присутствии щелочного катализатора с количественным выходом образуется дихлорзамещенный продукт 2,6-дихлор-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион "5":

Соединение "5" обладает существенными отличительными признаками – растворимостью в горячей воде и способностью образования кристаллов, в отличие от соответствующих бром- и иодзамещенных гликолурила, которые образуются в виде нерастворимого в воде порошка.

Вероятнее всего это обусловлено возможностью существования молекулы дихлоргликолурила в изомерной форме "6":

В ИК-спектре кристаллического дихлоргликолурила присутствует полоса поглощения карбонильной группы (1740 $см^{-1}$), а также полосы поглощения, соответствующие колебаниям эфирных связей (1250 и 1100 $см^{-1}$), которые отсутствуют в

ИК-спектре тетрахлорпроизводного "2". Мы полагаем, что кристаллический дихлоргликолурил представляет собой молекулярное соединение структур "5" и "6". Наличие изомеров подтверждается и в спектре ЯМР ^{13}C (D_2O) этого соединения наличием трех сигналов метинового атома углерода при 72,86, 64,59 и 62,87 м.д. Кроме того, отсутствие химсдвигов мочевинного карбонила или изомочевинного углерода может являться результатом быстрых таутомерных превращений в водном растворе дихлоргликолурила.

Примечательно, что дибром- и дииодгликолурилы не образуют подобных кристаллических соединений, что подтверждается отсутствием полос поглощения, соответствующим изо-форме гликолурила.

Прежде, чем перейти к обсуждению поведения галогенпроизводных гликолурила в кислотной среде, мы хотели бы обратить внимание на анализ данных по их синтезу, исходя из гликолурила "1" и соответствующего молекулярного галогена в водной среде.

Так, наибольшие выходы тетрахлоргликолурила получены в диапазоне pH 3...7 [4]. При увеличении кислотности выход "2" уменьшается из-за уменьшения растворимости хлора в реакционной массе и смещения равновесия в сторону образования хлора, а при проведении реакции в щелочных условиях (pH>8) для повышения выхода целевого дихлорпроизводного необходимо избыточное количество молекулярного хлора для компенсации щелочного гидролиза.

Реакция соединения "1" с бромом в кислотной среде не приводит к образованию сколько-нибудь значительных количеств бромзамещенных продуктов, за исключением случаев присутствия сильных окислителей [5], однако выходы в этом случае не превышают 45 %. А при проведении реакции в сильнощелочной среде наблюдается снижение выхода тетрабромгликолурила за счет протекания конкурентной реакции диспропорционирования гипобромит-аниона.

При экстраполяции данных о взаимодействии гликолурила "1" с галогенами, можно предположить возможность образования иодпроизводных гликолурила по реакции "1" с иодом при pH>11. Однако диспропорционирование гипоиодитов начинается при pH>8 вследствие своей нестабильности.

Следует отметить, что синтез галогенпроизводных гликолурила (и вообще N-галогенамидов) по реакции с молекулярными галогенами или интергалогенидами (IBr, ICl и др.) имеет существенный недостаток, потому как в результате реакции образуются легко окисляемые галогенид-ионы, которые могут смещать равновесие реакции в сторону образования исходных продуктов.

В водной кислотной среде не происходит заметного гидролиза N-галогензамещенных бициклических бисмочевин. Мы установили, что реакция обмена между тетрахлоргликолурилом "2" и гликолурилом "1" в присутствии кислотного катализатора заметно не протекает в течение суток при комнатной температуре.

"2" + "1" —(H_2O, [H^+])✕→ "5"

Аналогичным образом ведут себя соединения "3" и "4".

Однако, мы установили, что 2,4,6,8-тетрабром-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион "3" (тетра-N-бромгликолурил) превращается в тетра-N-хлоргликолурил при действии хлора или соляной кислоты в присутствии окислителя с выходами 85 % и 78 % соответственно:

"3" —(1. Cl_2; 2. $HCl+KBrO_3$)→ "2"

В обоих случаях побочным продуктом является хлористый бром (BrCl), активное удаление которого из зоны реакции позволяет сократить время процесса с 1-го до 0,5 ч.

С другой стороны, известно, что тетраиодгликолурил "4" легко образуется при обменной реакции тетрабромгликолурила "3" с иодом в среде полярных органических растворителей [1] с образованием опять же интергалогенида (IBr).

Нами качественно показано (по цвету, температуре кипения и пр.), что окислительная способность галогенпроизводных гликолурила "2–4" достаточно высока, и любой из них способен окислить любой из трех рассматриваемых галогенид-анионов:

"2-4" —($4Y^-$, $4H^+$)→ "1" + 4XY

Таким образом, нами проанализированы основные методы синтеза галогенпроизводных гликолурила и предложен диапазон кислотности для наиболее эффективного их синтеза. Кроме того проведена сравнительная оценка окислительной и галогенирующей активности галогенпроизводных гликолурила в зависимости от реакционной среды.

Экспериментальная часть

2,4,6,8-Тетрахлор-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0] октан-3,7-дион, ("2", 1,3,4,6-тетрахлоргликолурил)

Перемешивали 1 ч 4,5 г тетрабромгликолурила ("2") и 1,2 г бромата калия в 100 мл воды в присутствии 10 мл конц. соляной кислоты. Осадок отфильтровывали (осторожно: маточник – раствор брома в воде!), сушили, выход 2,4 г (85 %). $M_в$=279,88. $T_{пл}$>280 °С (разл). ИК-спектр, $см^{-1}$: 1780 (νC=O). ПМР-спектр, δ, м.д. (ацетон-d_6): 5,78с (СН). Найдено, %: С – 16,97, Н – 0,56, N – 20,31; вычислено, %: С – 17,16, Н – 0,72, N – 20,02.

2,6-дихлор-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0] октан-3,7-дион ("5", 1,4-дихлоргликолурил)

В смесь 1,4 г гликолурила ("1") и 2,8 г тетрахлоргликолурила ("2") добавляли воду до консистенции каши и прибавляли 2–3 капли концентрированного раствора КОН. При этом резко изменялась консистенция и структура "каши" в сторону увеличения вязкости. Массу фильтровали, получали 4,2 г (100 %) дихлоргликолурила. ИК-спектр, $см^{-1}$: 1250 (δC-O-X), 1740у (νC=O), 3200 (νNH). ПМР-спектр, δ, м.д. (D_2O): 5,97м (СН). ЯМР ^{13}C-спектр, м.д. (D_2O): 72,86, 64,59 и 62,87 (СН). Найдено, %: С – 22,37, Н – 2,34, N – 26,31; вычислено, %: С – 22,77, Н – 1,91, N – 26,55.

2,4,6,8-Тетрабром-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион, ("3", 1,3,4,6-тетрабромгликолурил)

Получали при перемешивании 2,8 г тетрахлоргликолурила ("30"), 4,1 г бромистого натрия в 100 мл воды в присутствии 2 г гидроокиси калия в течении 1 ч при комнатной температуре. Выход 79 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яговкин А.Ю., Бакибаев А.А., Быстрицкий Е.Л. // Химия гетероцикл. соединений. – 1995. – С. 1695.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – С. 349–363.
3. Chucha W.T. // J. Nash. Chem. – 1980. – Vol. 405. – P. 123–124.
4. Патент 2063969 РФ / О.А. Шелудяков, А.Ю. Яговкин, А.А. Бакибаев и др. – Заявл. 23.06.93, опубл. 20.07.96. – Бюл. № 20.
5. Яговкин А.Ю. Синтез бициклических бисмочевин октанового ряда и производных имидазола с использованием мочевины и исследование их химических свойств: Дисс. ... канд. хим. наук. – Томск, 1993. – С. 78.

УДК 553.574:550.8+622.7:552.45